

## СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACSnumbers: 43.35.+d, 61.43.Gt, 68.55.Nq, 75.50.Tt, 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.40.Rs

### Структура и магнитные свойства нанопорошков Cu–Co и Cu–Fe, полученных в ультразвуковой мельнице

В. М. Надутов, А. Е. Перекос, Б. Н. Мордюк, В. З. Войнаш,  
В. П. Залуцкий, Н. А. Пискун, Т. Г. Кабанцев

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03142 Киев, Украина*

Методами рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии, мессбауэровской спектроскопии и магнитометрии исследованы структура, фазовый состав, дисперсность и магнитные свойства нанопорошков меди с железом и кобальтом, полученных методом механоактивационной обработки (МАО) в шаровой ультразвуковой мельнице с наложением магнитного поля. Показано, что в процессе МАО в порошковой смеси (ПС) Cu + Co формируется одна кристаллическая ГЦК-фаза — пересыщенный твёрдый раствор медь–кобальт, а в ПС Cu + Fe — две кристаллические фазы: ГЦК-пересыщенный твёрдый раствор железа в меди и ОЦК-пересыщенный твёрдый раствор меди в железе. МАО в ультразвуковой мельнице приводит к значительному измельчению структуры до нанометрового размера (до 40 нм) и повышению плотности дислокаций до уровня  $10^{12}$ – $10^{13}$  см<sup>-2</sup>. Увеличение длительности обработки свыше 20 часов приводит к насыщению нанопорошков кислородом и образованию значительного количества оксидов, что способствует измельчению структуры, однако снижает в три раза намагниченность насыщения нанопорошка системы Cu–Fe, хотя практически

---

Corresponding author: Volodymyr Mykhailovych Nadutov  
E-mail: nadvl@imp.kiev.ua

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,  
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: V. M. Nadutov, A. Ye. Perekos, B. N. Mordyuk, V. Z. Voynash, V. P. Zalutskyi, N. A. Piskun, and T. G. Kabantsev, Structure and Magnetic Properties of the Cu–Co and Cu–Fe Nanopowders Obtained in Ultrasonic Ball Mill, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 4: 525–539 (2017) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.39.04.0525.

не влияет на намагниченность нанопорошка Cu–Co.

**Ключевые слова:** ультразвуковое размалывание, нанодисперсные порошки Cu–Co и Cu–Fe, оксиды металлов, структура, намагниченность, мёссбауэровская спектроскопия.

Методами рентгеноструктурної аналізи, електронної мікроскопії, Мессбаєрової спектроскопії та магнетометрії досліджено структуру, фазовий склад, дисперсність та магнетні властивості нанопорошків міді із залізом та кобальтом, одержаних методом механоактиваційного оброблення (МАО) в кульовому ультразвуковому млині з накладанням магнетного поля. Показано, що в процесі МАО в порошковій суміші (ПС) Cu + Co формується одна кристалічна ГЦК-фаза — пересичений твердий розчин мідь–залізо, а в ПС Cu + Fe — дві кристалічні фази: ГЦК-пересичений твердий розчин заліза в міді та ОЦК-пересичений твердий розчин міді в залізі. МАО в ультразвуковому млині спричиняє значне подрібнення структури до нанометрового розміру (до 40 нм) та підвищення густини дислокацій до рівня  $10^{12}$ – $10^{13}$  см<sup>-2</sup>. Збільшення тривалості оброблення більше 20 годин приводить до насичення нанопорошків киснем та утворення значної кількості оксидів, що сприяє подрібненню структури, але знижує втричі намагнетованість насичення нанопорошку системи Cu–Fe, хоча практично не впливає на намагнетованість насичення нанопорошку системи Cu–Co.

**Ключові слова:** ультразвукове розмелювання, нанодисперсні порошки Cu–Co і Cu–Fe, оксиди металів, структура, намагнетованість, Мессбаєрова спектроскопія.

The structure, phase composition, dispersion and magnetic properties of nanopowders containing blends of copper with iron and cobalt obtained by mechanical milling in ultrasonic ball mill (ultrasonic milling) under applied magnetic field are studied by means of the x-ray analysis, electron microscopy, Mössbauer spectroscopy methods and magnetometry. As shown, during ultrasonic milling, the next phases are appeared: one crystalline f.c.c. phase is formed in the Cu + Co powder blends (PB)—the oversaturated copper–cobalt solid solution; two crystalline f.c.c. and b.c.c. phases in the Cu + Fe PB are formed, *i.e.* oversaturated solid solutions of iron in copper or of copper in iron. Ball milling in ultrasonic ball mill leads to essential structure refinement up to nanometres' sizes (up to 40 nm) and to increasing in dislocation density up to the level of  $10^{12}$ – $10^{13}$  cm<sup>-2</sup>. Increasing of the treatment time over 20 hours leads to saturation of PB with oxygen and to formation of considerable quantity of oxides that makes for structure dispersion but decreases threefold the saturation magnetization of Cu–Fe nanopowders, while in essence, does not impact on the magnetization of Cu–Co nanopowders.

**Key words:** ultrasonic milling, nanodispersed Cu–Co and Cu–Fe powders, metal oxides, structure, magnetisation, Mössbauer spectroscopy.

(Получено 29 декабря 2016 г.)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Для создания новых конструкционных и магнитных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками часто используют методы, основанные на интенсивном механическом воздействии. Одним из таких методов является метод механического сплавления или механоактивационной обработки (МАО) в шаровых мельницах различного типа. При использовании этого метода были получены материалы в различных структурных и фазовых состояниях: пресыщенные твёрдые растворы, интерметаллиды, квазикристаллы, аморфные фазы и тому подобное.

Метод механического сплавления делает возможным получение пресыщенных твёрдых растворов на основе элементов с ограниченной или низкой растворимостью друг в друге. Так, в системах Fe-Cr, Ag-Fe, Fe-W, Fe-Sn и целом ряде других систем взаимная растворимость компонентов в равновесных условиях составляет менее 1%, а с помощью механического сплавления достигнуто пересыщение на десятки процентов [1-4]. Особый интерес физиков и технологов вызывают системы с ограниченной растворимостью компонентов на основе меди, в частности, Cu-Co, Cu-Fe, Cu-Ni-Fe и другие. Это обусловлено их уникальными электрическими и магнитными свойствами. Бинарные системы Cu-Co и Cu-Fe были предметом многочисленных исследований [1-8] из-за того, что они во многих отношениях являются модельными [3, 4, 6]. Во-первых, в результате положительного значения энергии смешивания указанные компоненты имеют крайне малую взаимную растворимость даже при высоких температурах [9]. Во-вторых, исходные компоненты не образуют между собой химические соединения. В-третьих, разница модулей сдвига компонентов не достигает величин, при которых «мягкий» металл выступает в роли «смазки», уменьшая тем самым эффект МАО.

Следует отметить, что в перечисленных выше работах процесс МАО осуществляли главным образом в шаровых планетарных мельницах (за исключением работ [3, 4], где МАО осуществляли сдвигом под давлением) в условиях, не исключающих взаимодействие с атмосферным кислородом или не контролируемое повышение температуры в процессе МАО. Для определения цели и задач данной работы важное значение имели также результаты наших предыдущих исследований [10-13], в которых было показано, что введение в рабочую камеру шаровой мельницы ультразвуковых колебаний и переменного магнитного поля существенно ускоряет процесс растворообразования. Это в свою очередь позволяет существенно сократить процесс МАО и тем самым уменьшить вероятность загрязнения порошков химическими элементами, входящими в состав конструктивных блоков оборудования (рабочая камера,

шары).

Важно также отметить, что большинство процитированных работ проводили главным образом с целью выявления влияния условий МАО на кинетику и механизмы формирования крайне пересыщенных твёрдых растворов различного типа [3, 4]. Значительно меньшее внимание уделяли структуре и физическим свойствам полученных МАО порошков. В связи с этим в данной работе были исследованы структура, фазовый состав и магнитные свойства порошковых смесей (ПС) Cu + Co и Cu + Fe после МАО в шаровой мельнице, в рабочую камеру которой были введены ультразвуковые колебания, а сам процесс осуществляли в среде этанола с наложением переменного магнитного поля. Такие условия проведения МАО обеспечивали сокращение времени МАО до нескольких часов, ограничивали повышение температуры до 50°C (температура кипения этанола), а также защищали порошки от взаимодействия с атмосферным кислородом.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

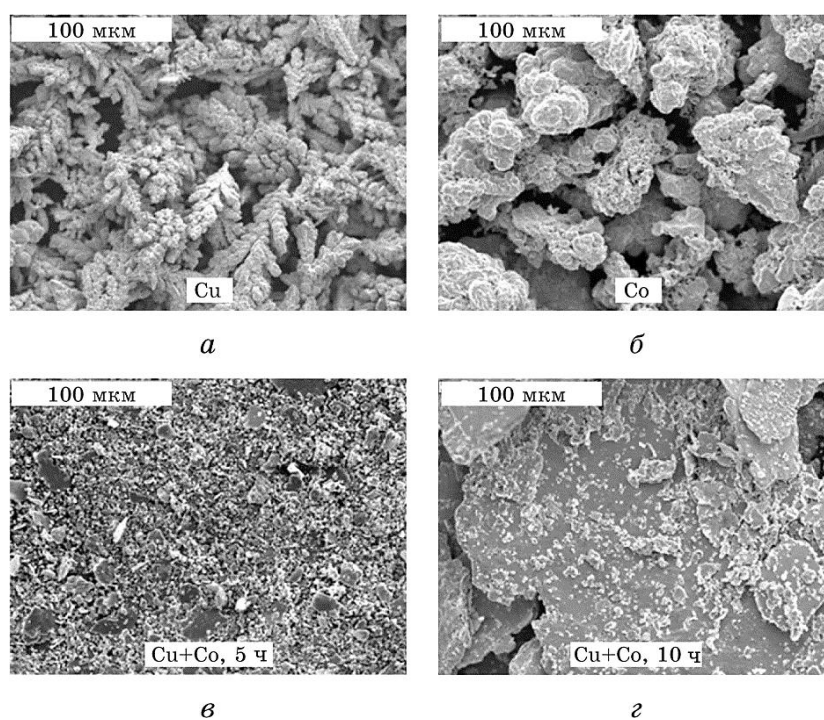
В качестве исходных материалов использовали порошки карбонильного железа (средний размер частиц  $\cong 30\text{--}40$  мкм; чистота 99,9%) и электролитических порошков меди и кобальта (средний размер частиц  $\cong 50$  и  $\cong 40$  мкм соответственно; чистота 99,9%). ПС Cu + Fe (массовое соотношение 1:1) и Cu + Co (массовое соотношение 1:2) вместе со стальными шариками из стали ШХ-15 ( $\varnothing 3$  и 12 мм) загружали в рабочую камеру ультразвуковой мельницы  $\varnothing 14$  мм [14]. Соотношение массы шариков к массе порошка составило 10:1. Частота и максимальная амплитуда ультразвуковых колебаний составляли 20 кГц и 10 мкм соответственно. Продолжительность МАО меняли от 5 до 20 часов. Обработку проводили в среде этанола при наложении переменного магнитного поля частотой 50 Гц и амплитудой 40 кА/м. После каждого этапа МАО порошки изымались из рабочей камеры для проведения структурного анализа, мёссбауэровских и магнитных измерений.

Рентгеноструктурный анализ порошков проводили с использованием автоматизированного рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 с кобальтовым анодом, а магнитные измерения — на баллистическом магнитометре в интервале полей до 800 кА/м при комнатной температуре. Электронно-микроскопические исследования выполняли с помощью сканирующего электронного микроскопа CAMSCAN, а мёссбауэровские — на экспрессном спектрометре MC 1101E. Источником  $\gamma$ -квантов служил изотоп  $^{57}\text{Co}$  активностью 5 мКи. ЯГР спектры аппроксимировали с помощью стандартной процедуры дискретной подгонки с разложением на компоненты.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рисунок 1 иллюстрирует изменение дисперсности структуры исходных порошков меди и кобальта после МАО в течение 5 и 10 часов. Видно, что крупнозернистые исходные порошки меди и кобальта неправильной формы размерами от 30 до 70 мкм после МАО превращаются в высокодисперсные почти сферической формы частицы, размеры которых на несколько порядков меньше исходных. Кроме того, наблюдается высокая способность этих частиц к конгломерации.

Об истинных размерах частиц можно судить по результатам рентгеноструктурных исследований, которые приведены на рис. 2 и в табл. 1. На дифрактограммах ПС Cu + Fe и Cu + Co в исходном состоянии и после МАО в течение 5 и 10 часов наблюдается несколько эффектов: значительное расширение рентгеновских линий, их угловое смещение по сравнению с их угловым положением для исход-



**Рис. 1.** Микрофотографии исходных порошков меди (а) и кобальта (б) и порошковой смеси Cu + Co после 5 (в) и 10 (г) часов МАО.

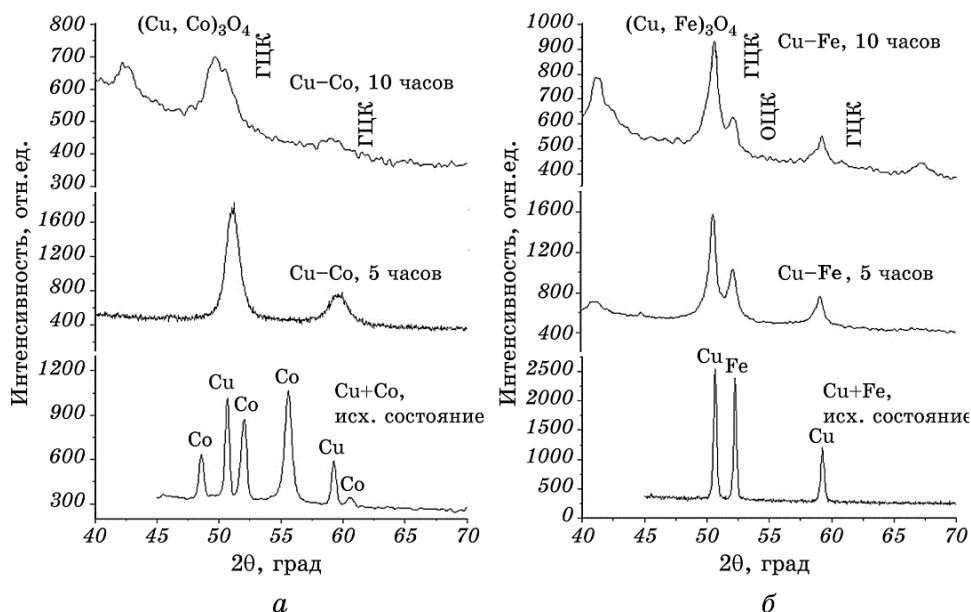
**Fig. 1.** Microphotographs of the initial powders of copper (a) and cobalt (б) and Cu + Co powder blends after milling in ultrasonic mill during 5 (в) and 10 (г) h.

**ТАБЛИЦА 1.** Фазовый состав и параметры решёток компонентов в порошковых смесях в исходном состоянии и после МАО.**TABLE 1.** Phase composition and lattice parameters of components in powders blends in initial state and after mechanical milling.

Время обработки ПС	Параметр решётки, нм		Концентрация, % масс.	
	ГЦК	ОЦК		
Cu + Co, исходное состояние	0,3615	–	$C_{Co}$ , ГЦК	–
			–	–
			9	–
Cu + Co, 5 ч	0,3621	–	9	–
Cu + Co, 10 ч	0,3628	–	19	–
Cu + Fe, исходное состояние	0,3615	0,2866	$C_{Fe}$ , ГЦК	$C_{Cu}$ , ОЦК
			–	–
			6	5
Cu + Fe, 5 ч	0,3617	0,2871	6	5
Cu + Fe, 10 ч	0,3619	0,2873	12	7

ных порошков, исчезновение некоторых линий и появление новых (рис. 2). Все эти изменения свидетельствуют, во-первых, о взаимном растворении меди, железа и кобальта с образованием пересыщенных твёрдых растворов, а, во-вторых, о значительном измельчении структуры исходных ПС. В частности, исчезновение линий Co и угловое смещение линий Cu на дифрактограммах связано с образованием ГЦК-твёрдого раствора кобальта в меди. О формировании твёрдых растворов в процессе МАО свидетельствуют также результаты расчётов концентрации меди, железа и кобальта, которые выполнены с использованием правила Вегарда [9, 15] и приведены в табл. 1.

Отметим, что образование твёрдого раствора за такое короткое время размола обусловлено дополнительными факторами, использованными в данной работе, а именно ультразвуковыми колебаниями, акустической кавитацией и переменным магнитным полем. Для сравнения продолжительность обработок порошковых смесей Cu + Co в различных мельницах с целью получения твёрдого раствора согласно литературным данным составляет: 24–32 часа при механическом легировании в шаровой мельнице Spex-8000 [16] или 10–80 часов в мельнице Fritsch Pulverisette-0 [17]. Размер ОКР в твёрдом растворе  $Co_{20}Cu_{80}$ , полученном в работе [17], равный 36 нм после 40 часов размола, коррелирует с нашими данными о размере ОКР (34 нм, см. табл. 1) после 10 часов обработки в ультразвуковой мельнице. Формирование твёрдого раствора и наноразмерной структуры в системе Cu–Fe происходило после 30 часов механиче-



**Рис. 2.** Фрагменты дифрактограмм порошковых смесей Cu + Co и Cu + Fe в исходном состоянии и после МАО в течение 5 и 10 часов.

**Fig. 2.** Fragments of diffraction patterns of Cu + Co and Cu + Fe powder blends in initial state and after ultrasonic milling during 5 and 10 h.

ского легирования смеси порошков в планетарной мельнице Retsch PM 400 [18].

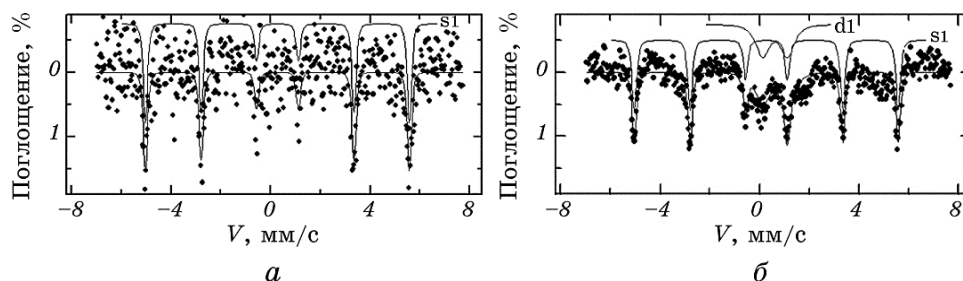
Следует также отметить, что, если в системе Cu–Co после МАО образуется одна кристаллическая фаза ГЦК-пересыщенный твёрдый раствор медь–кобальт, то в системе Cu–Fe образуются два пересыщенных твёрдых раствора — на основе меди (ГЦК-фаза) и на основе железа (ОЦК-фаза). Приведённые результаты согласуются с результатами работ [19, 20], в которых с помощью рентгеновского фазового анализа [19] и исследований поглощения рентгеновского синхротронного излучения [20] для твёрдых растворов Cu–Fe показано, что наряду с ГЦК-фазой при росте концентрации железа (выше 60 ат.% [19]) появляется и ОЦК-фаза. При этом смесь двух фаз наблюдается до тех пор, пока концентрация железа в твёрдом растворе не превысит 80%, после чего формируется только ОЦК-фаза. Уменьшение массовой доли железа ведёт к росту размера ОКР при увеличении доли ГЦК-фазы [19]. Минимальный размер зёрен (8–10 нм) был достигнут при 60–80% железа после 24 часов размола [19].

Кроме того, в работе [20] методом молекулярной динамики было проведено механическое легирование и моделирование процесса взаимного растворения компонентов с положительной энергией

смешивания. Показано, что дисперсные системы с размерами элементов  $\sim 1$  нм, такие как слоистые сверхструктуры и поверхностные неровности, могут способствовать спонтанному взаимному растворению слабо смешиваемых металлов с образованием твёрдых растворов замещения. Однако, для систем с размерами элементов  $> 1$  нм необходимы дополнительные внешние движущие силы, которые могут быть обеспечены интенсивной пластической деформацией в условиях механического размола в шаровых мельницах.

Из результатов, приведённых в табл. 1, видно, что взаимная растворимость металлов при MAO намного превышает их равновесные значения [9] (в соответствии с диаграммами состояния, железо и кобальт в меди и медь в железе при комнатной температуре не растворяются вообще). Этот вывод полностью согласуется с результатами работ [1–8]. Для нанопорошков (НП) Cu–Fe параметры решёток твёрдых растворов, как на основе меди, так и на основе железа, увеличиваются при растворении в них железа и меди соответственно (табл. 1), что согласуется с табличными данными [9]. Такая же ситуация имеет место и для НП Cu–Co, а именно, параметры решётки твёрдых растворов увеличиваются как при растворении меди в кобальте, так и при растворении кобальта в меди.

С помощью мёссбауэровской спектроскопии исследовали фазовый состав ПС Cu + Fe после MAO. После обработки в течение 5 часов мёссбауэровский спектр состоит только из одного секстета s1 со сверхтонким магнитным полем  $H = 33,3$  Тл и квадрупольным расщеплением  $\Delta = -0,015$  мм/с, принадлежащим  $\alpha$ -Fe (рис. 3, а). Дополнительные компоненты в спектре не наблюдаются, хотя квадрупольное расщепление указывает на искажение кристаллической решётки железа, которое происходит как за счёт индуцированных



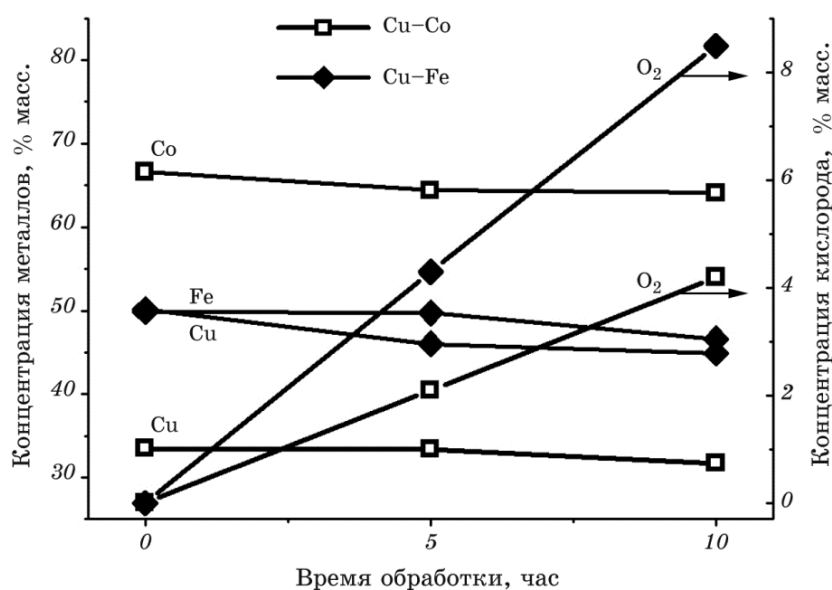
**Рис. 3.** Мёссбауэровские спектры порошковой смеси Cu + Fe после MAO в течение 5 ч (а) и 10 ч (б); секстет s1 и дублет d1 восстановлены с помощью дискретного метода аппроксимации.

**Fig. 3.** Mössbauer spectra of Cu + Fe powder blends after milling in ultrasonic mill during 5 (a) and 10 (b) h; sextet s1 и doublet d1 are restored using discrete approximation method.



деформацией дефектов кристаллического строения, так и в результате появления в решётке железа атомов меди. После обработки в течение 10 часов мёссбауэровский спектр заметно изменился (рис. 3, б). В структуре спектра кроме секстета s1 с параметрами  $H = 33,3$  Тл и  $\Delta = -0,018$  мм/с и несколько отличным от нуля изомерным сдвигом ( $\delta = 0,002$  мм/с) появился дублет d1 интенсивностью 0,5% с квадрупольным расщеплением  $\Delta = 0,993$  мм/с и изомерным сдвигом  $\delta = 0,355$  мм/с. Происхождение этого дублета рассмотрено в работе [21], согласно которой причинами квадрупольного расщепления и широких его компонент является характер распределения атомов Cu и Fe в ближайшем окружении резонансного атома, наличие вакансий вблизи атома железа, присутствие в кристаллической решётке кислорода и водорода и, как следствие, искажение кристаллической решётки.

Наиболее вероятной причиной появления дублета с большим квадрупольным расщеплением в исследуемом ЯГР спектре (рис. 3, б) является кислород, содержание которого по данным рентгено-спектрального анализа составляет 8,5% масс. (рис. 4). О наличии кислорода в ПС после МАО в течение 5 и 10 часов указывает также появление на дифрактограммах линий оксидов  $(\text{Cu, Co})_3\text{O}_4$  и  $(\text{Cu, Co})\text{O}$ .



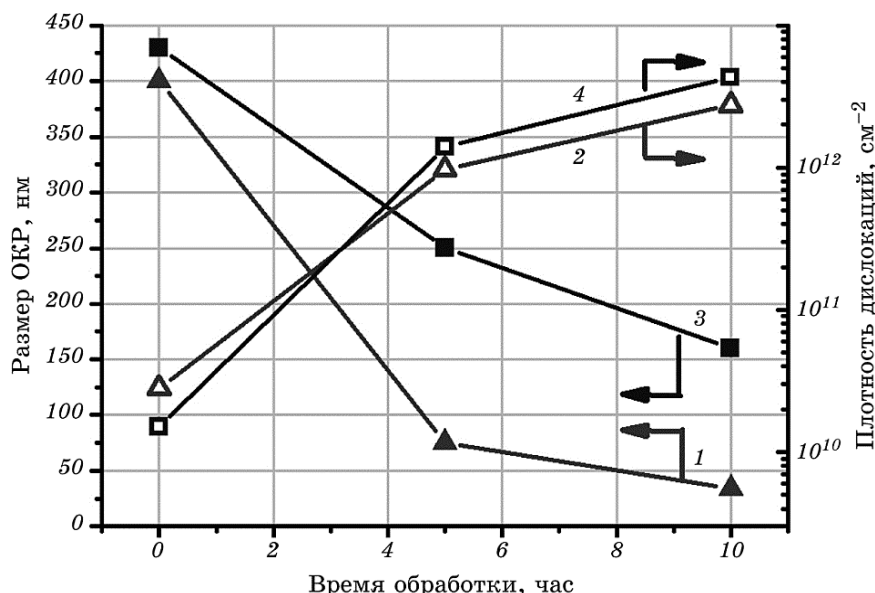
**Рис. 4.** Изменение концентрации элементов в твёрдых растворах Cu-Co и Cu-Fe в зависимости от времени обработки порошковых смесей в ультразвуковой мельнице.

**Fig. 4.** Changes in concentration of elements in solid solutions Cu-Co and Cu-Fe depending on the treatment time of powder blends in ultrasonic mill.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  (рис. 2). О весомой роли атомов внедрения в формировании дублета свидетельствует также большое значение его изомерного сдвига  $\delta$ , характеризующего  $s$ -электронную зарядовую плотность на ядрах соседних атомов Fe. Таким образом, мёссбауэровские данные дополняют результаты рентгеновского фазового анализа о формировании твёрдого раствора в результате MAO.

Расширение линий на дифрактограммах обычно связывают с дисперсностью структуры, дислокациями, дефектами упаковки и концентрационными неоднородностями. Например, расширение дифракционных пиков на рентгенограммах НП с различным содержанием Co (5–90%) можно объяснить формированием дефектов упаковки и измельчением структуры, причём, с ростом концентрации Co размеры ОКР уменьшаются, а вероятность появления дефектов упаковки — растёт [22].

Результаты наших вычислений, полученные методом аппроксимации [15] и приведённые на рис. 5, свидетельствуют о том, что в процессе MAO размеры ОКР в ПС Cu + Fe меняются почти втрое, а в ПС Cu + Co — более чем на порядок. К результатам наших вычислений и рис. 5 необходимо сделать следующее замечание: приведён-



**Рис. 5.** Изменение размеров ОКР (1, 3) и плотности дислокаций (2, 4) в нанопорошках систем Cu–Co (1, 2) и Cu–Fe (3, 4) в зависимости от времени обработки порошковых смесей в ультразвуковой мельнице.

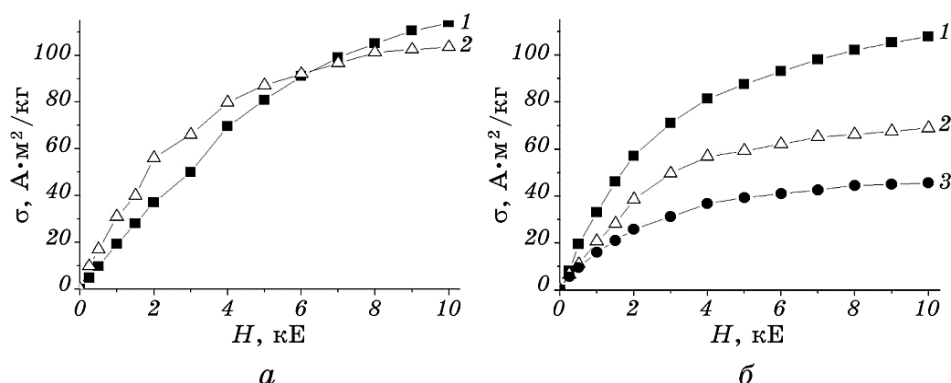
**Fig. 5.** Changes in size of the coherent scattering domains (1, 3) and the density of dislocations (2, 4) in Cu–Co (1, 2) and Cu–Fe (3, 4) nanopowders depending on the treatment time of powder blends in ultrasonic mill.

ные на рис. 5 значения размеров ОКР для ПС Cu + Co и Cu + Fe в исходном состоянии, равные 400 и 430 нм соответственно, имеют чисто качественный характер и свидетельствуют лишь о том, что эти размеры значительно больше, чем для ПС после MAO. Это обусловлено тем, что метод аппроксимации, который был использован для определения размеров ОКР, хорошо работает в области размеров от 5 до 150 нм. Определение размеров ОКР с помощью этого метода за пределами указанного интервала может привести к большим ошибкам, что связано с трудностями точного определения полуширины рентгеновских линий.

Ещё более значительные изменения претерпевает плотность дислокаций после MAO — в обеих НП она увеличивается: на два порядка для НП Cu-Co и почти на 2,5 порядка для НП Cu-Fe. Эти результаты коррелируют с данными работы [18], в которой также зафиксировано уменьшение ОКР до 20–30 нм и рост плотности дислокаций до  $10^{16}$  см<sup>-2</sup> уже после 10 часов механического легирования смеси порошков медь + железо.

Появление кислорода в обоих исследованных ПС после MAO (рис. 4) не только приводит к окислению металлов, но и существенно ускоряет процесс механического легирования. Сравнение наших результатов с результатами других исследований указывает на то, что содержание кислорода в порошковых смесях после ультразвуковой MAO гораздо больше, что способствовало уменьшению почти вдвое продолжительности обработки по сравнению с размолотом в планетарной мельнице [18]. Дополнительным фактором ускорения процесса формирования твёрдых растворов в ультразвуковом методе является также наложение переменного магнитного поля.

Учитывая, что железо и кобальт являются ферромагнетиками, любые изменения в ближайшем окружении этих атомов через растворение меди или кислорода скажется на магнитных свойствах НП. Об этом свидетельствуют измерения полевых зависимостей удельной намагниченности до и после MAO (рис. 6). Видно, что полевые зависимости удельной намагниченности НП ведут себя по-разному, а именно, для НП Cu-Fe намагниченность постепенно уменьшается при увеличении продолжительности MAO, в то время как для НП Cu-Co намагниченность практически не меняется. Для НП Cu-Fe существенное уменьшение удельной намагниченности насыщения в процессе MAO можно объяснить несколькими факторами. Первый из них, естественно, связан с растворением железа в меди и потерей им ферромагнитных свойств [23]. По данным изменения параметра кристаллической решётки концентрация Fe в ГЦК-фазе достигает 12% масс. (табл. 1). Растворение около  $\cong$  5–7% меди в ОЦК-железе (табл. 1) также будет приводить к частичной потере ферромагнитных свойств железа. Ещё одним фактором уменьшения удельной намагниченности насыщения НП Cu-Fe яв-



**Рис. 6.** Полевые зависимости удельной намагниченности порошковых смесей Cu + Co (а) и Cu + Fe (б) в исходном состоянии (1) и после МАО в течение 5 (2) и 10 (3) ч.

**Fig. 6.** Field dependences of specific magnetization of Cu + Co (a) and Cu + Fe (б) powder blends in initial state (1) and after mechanical milling in ultrasonic mill during 5 (2) and 10 (3) h.

ляется образование оксидов железа, которые имеют более низкие значения удельной намагниченности насыщения, чем  $\alpha$ -Fe.

Поведение удельной намагниченности насыщения НП Cu–Co свидетельствует о том, что МАО незначительно влияет на ход кривых её полевой зависимости. Возможно, это связано с тем, что магнитный момент кобальта втрое меньше чем магнитный момент железа и не такой чувствительный к появлению других атомов в ближайшем окружении. Кроме того в НП Cu–Co по данным рентгено-спектральных исследований после МАО значительно меньше кислорода (рис. 4).

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Механоактивационная обработка порошковых смесей Cu + Co и Cu + Fe в ультразвуковой мельнице является эффективным методом для изготовления твёрдых растворов Cu–Co и Cu–Fe на основе металлических систем, которые характеризуются низкой взаимной растворимостью компонентов. При этом в нанопорошке Cu–Co формируется одна кристаллическая фаза ГЦК-пересыщенный твёрдый раствор медь–кобальт, а в нанопорошке Cu–Fe — две кристаллические фазы: ГЦК-пересыщенный твёрдый раствор железа в меди и ОЦК-пересыщенный твёрдый раствор меди в железе. Взаимная растворимость металлов в порошковых смесях в процессе МАО в течение 10 часов существенно превышает их равновесные значения.

2. МАО ПС Cu + Co и Cu + Fe вызывает значительное измельчение структуры до нанометрового размера (до 40 нм) и повышение плотности дислокаций (до  $10^{12}$ – $10^{13}$  см<sup>-2</sup>).

3. Увеличение продолжительности МАО до 10 часов приводит к насыщению нанопорошков кислородом и образованию значительного количества окислов, которые, как выяснилось, способствуют измельчению структуры, однако снижают втрое намагниченность насыщения нанопорошка системы Cu–Fe (намагниченность насыщения нанопорошка Cu–Co практически не изменяется).

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. K. Uenishi, K. F. Kabayashi, S. Nasu, H. Hatano, K. N. Ishihara, and P. H. Shingu, *Z. Metallkd.*, **83**, 2: 132 (1992).
2. A. R. Yavari, P. J. Desre, and T. Benameur, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, No. 14: 2235 (1992).
3. Е. Г. Чернышев, В. П. Пилюгин, А. М. Пацелов, В. В. Сериков, Н. М. Клейнерман, *ФММ*, **92**, № 2: 80 (2001).
4. В. В. Чердынцев, С. Д. Калошкин, В. Н. Сердюков, И. А. Томилин, Е. В. Шелехов, Ю. В. Балдохин, *ФММ*, **95**, № 4: 33 (2003).
5. Р. С. Исхаков, Л. А. Кузовникова, С. В. Комогорцев, Е. А. Денисова, А. Д. Балаев, В. К. Мальцев, Г. Н. Бондаренко, *Письма в ЖТФ*, **30**, № 2: 43 (2004).
6. Р. С. Исхаков, Л. А. Кузовникова, С. В. Комогорцев, Е. А. Денисова, В. К. Мальцев, Г. Н. Бондаренко, *Химия в интересах устойчивого развития*, **13**: 209 (2005).
7. С. Д. Калошкин, И. А. Томилин, Е. В. Шелехов, В. В. Чердынцев, Г. А. Андрианов, Ю. В. Балдохин, *ФММ*, **84**, № 3: 68 (1997).
8. Р. С. Исхаков, Л. А. Кузовникова, Е. А. Денисова, С. В. Комогорцев, А. Д. Балаев, *ФММ*, **107**, № 5: 513 (2009).
9. О. М. Барабаш, Ю. Н. Коваль, *Кристаллическая структура металлов и сплавов* (Киев: Наукова думка: 1986).
10. Г. И. Прокопенко, А. Е. Перекос, Б. Н. Мордюк, Т. В. Ружицкая, Т. В. Ефимова, Н. А. Пискун, Т. Л. Сизова, *Металлофиз. новейшие технол.*, **28**, № 10: 1359 (2006).
11. Г. И. Прокопенко, К. В. Чуистов, А. В. Козлов, А. Е. Перекос, Б. Н. Мордюк, Т. В. Ефимова, В. П. Залуцкий, Н. А. Пискун, Т. В. Ружицкая, *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 2: 171 (2003).
12. А. Е. Перекос, Б. Н. Мордюк, Г. И. Прокопенко, Т. В. Ружицкая, Т. В. Ефимова, В. П. Залуцкий, Я. Д. Король, *Металлофиз. новейшие технол.*, **30**, № 10: 1413 (2008).
13. А. Е. Перекос, Б. Н. Мордюк, Г. И. Прокопенко, Т. В. Ружицкая, Т. В. Ефимова, В. П. Залуцкий, Н. Д. Рудь, *Металлофиз. новейшие технол.*, **30**, № 12: 1619 (2008).
14. V. M. Nadutov, B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, and I. S. Gavrilenko, *Ultrasonics*, **42**: 47 (2004).
15. В. И. Иверонова, Г. П. Ревкевич, *Теория рассеяния рентгеновских лучей* (Москва: Изд-во МГУ: 1972).

16. F. Delogu, M. Pintoref, S. Enzott, F. Cardellini, V. Contini, A. Montone, and V. Rosato, *Philos. Mag. B*, **76**, No. 4: 651 (1997).
17. I. W. Modder, E. Schoonderwaldt, G. F. Zhou, and H. Bakker, *Physica B*, **245**: 363 (1998).
18. M. Azabou, L. Escoda, J. J. Sunol, and M. Khitouni, *EPJ Web of Conferences*, **29**: 00048 (2012).
19. J. Eckert, J. C. Holzer, C. E. Krill III, and W. L. Johnson, *J. Appl. Phys.*, **73** (6): 2794 (1993).
20. E. Ma, H. W. Sheng, J. H. He, and P. H. Schilling, *Mater. Sci. Eng. A*, **286**: 48 (2000).
21. M. K. Roy and H. C. Verma, *J. Magn. Magn. Mater.*, **270**: 186 (2004).
22. A. Krause, J. Koza, A. Ispas, M. Uhlemann, A. Gebert, and A. Bund, *Electrochim. Acta*, **52**: 6338 (2007).
23. F. W. Gayle and F. S. Biancaniello, *Nanostruct. Mater.*, **6**: 429 (1995).

## REFERENCES

1. K. Uenishi, K. F. Kabayashi, S. Nasu, H. Hatano, K. N. Ishihara, and P. H. Shingu, *Z. Metallkd.*, **83**, 2: 132 (1992).
2. A. R. Yavari, P. J. Desre, and T. Benameur, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, No. 14: 2235 (1992).
3. E. G. Chernishev, V. P. Pilyugin, A. M. Patselov, V. V. Serikov, and N. M. Kleinerman, *Fiz. Met. Metalloved.*, **92**, No. 2: 80 (2001) (in Russian).
4. V. V. Cherdintsev, S. D. Kaloshkin, V. N. Serdyukov, I. A. Tomilin, E. V. Shelekhov, and Yu. V. Baldokhin, *Fiz. Met. Metalloved.*, **95**, No. 4: 33 (2003) (in Russian).
5. R. S. Iskhakov, L. A. Kuzovnikova, S. V. Komogortsev, E. A. Denisova, A. D. Balaev, V. K. Maltsev, and G. N. Bondarenko, *Pisma v ZhTF*, **30**, No. 2: 43 (2004) (in Russian).
6. R. S. Iskhakov, L. A. Kuzovnikova, S. V. Komogortsev et al., *Khimiya v Interesakh Ustoychivogo Razvitiya*, **13**: 209 (2005) (in Russian).
7. S. D. Kaloshkin, I. A. Tomilin, E. V. Shelekhov, V. V. Cherdintsev, G. A. Andrianov, and Yu. V. Baldokhin, *Fiz. Met. Metalloved.*, **84**, No. 3: 68 (1997) (in Russian).
8. R. S. Iskhakov, L. A. Kuzovnikova, E. A. Denisova, S. V. Komogortsev, and A. D. Balaev, *Fiz. Met. Metalloved.*, **107**, No. 5: 513 (2009) (in Russian).
9. O. M. Barabash and Yu. N. Koval, *Kristallicheskaya Struktura Metallov i Splavov* [Crystalline Structure of Metals and Alloys] (Kiev: Naukova Dumka:1986) (in Russian).
10. G. I. Prokopenko, A. O. Perekos, B. M. Mordyuk, T. V. Ruzhytska, T. V. Yefimova, N. O. Piskun, and T. L. Sizova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **28**, No. 10: 1359 (2006) (in Russian).
11. G. I. Prokopenko, K. V. Chuistov, O. V. Kozlov, A. Ye. Perekos, B. M. Mordyuk, T. V. Efimova, V. P. Zalutskii, N. A. Piskun, and T. V. Ruzhitska, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **25**, No. 2: 171 (2003) (in Russian).
12. A. O. Perekos, B. M. Mordyuk, G. I. Prokopenko, T. V. Ruzhyts'ka, T. V. Efimova, V. P. Zaluts'ky, and Ya. D. Korol', *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **30**, No. 10: 1413 (2008) (in Russian).

13. A. O. Perekos, G. I. Prokopenko, B. N. Mordyuk, T. V. Ruzhitska, T. V. Efimova, V. P. Zalutskyi, and N. D. Rud', *Metallofiz. Noveishie Technol.*, **30**, No. 12: 1619 (2008) (in Russian).
14. V. M. Nadutov, B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, and I. S. Gavrilenko, *Ultrasonics*, **42**: 47 (2004).
15. V. I. Iveronova and G. P. Revkevich, *Teoriya Rasseyaniya Rentgenovskikh Luchey* [Theory of X-Rays Scattering] (Moscow: MGU Publishing: 1972) (in Russian).
16. F. Delogu, M. Pintoref, S. Enzott, F. Cardellini, V. Contini, A. Montone, and V. Rosato, *Philos. Mag. B*, **76**, No. 4: 651 (1997).
17. I. W. Modder, E. Schoonderwaldt, G. F. Zhou, and H. Bakker, *Physica B*, **245**: 363 (1998).
18. M. Azabou, L. Escoda, J. J. Sunol, and M. Khitouni, *EPJ Web of Conferences*, **29**: 00048 (2012).
19. J. Eckert, J. C. Holzer, C. E. Krill III, and W. L. Johnson, *J. Appl. Phys.*, **73**, No. 6: 2794 (1993).
20. E. Ma, H. W. Sheng, J. H. He, and P. H. Schilling, *Mater. Sci. Eng. A*, **286**: 48 (2000).
21. M. K. Roy and H. C. Verma, *J. Magn. Magn. Mater.*, **270**: 186 (2004).
22. A. Krause, J. Koza, A. Ispas, M. Uhlemann, A. Gebert, and A. Bund, *Electrochim. Acta*, **52**: 6338 (2007).
23. F. W. Gayle and F. S. Biancaniello, *Nanostruct. Mater.*, **6**: 429 (1995).